

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012410606 **Image available**
WPI Acc No: 1999-216714/199919
XRAM Acc No: C99-063956
XRPX Acc No: N99-159681

Magnetic toner for developing electrostatic images in the toner jet
method including bonder resin and magnetic iron oxide particles
containing a controlled amount of specified metal element and silicon
Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: KATADA M; KOBORI T; OKUBO N; ONUMA T; TAKANO M
Number of Countries: 027 Number of Patents: 003
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 905569	A2	19990331	EP 98118132	A	19980924	199919 B
JP 11316474	A	19991116	JP 98271585	A	19980925	200005
US 6007957	A	19991228	US 98159573	A	19980924	200007

Priority Applications (No Type Date): JP 9854930 A 19980306; JP 97259993 A
19970925

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 905569	A2	E	40	G03G-009/083	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11316474	A		26	G03G-009/083	
US 6007957	A			G03G-009/083	

Abstract (Basic): EP 905569 A2

NOVELTY - Magnetic toner particles with small diameter are improved by controlling the composition and structure of the iron oxide particles, and particularly by including an amount of 0.2 - 0.8 wt.% silicon and 0.2 - 4 wt.% of at least one other metal from a specified group.

DETAILED DESCRIPTION - A magnetic toner comprises at least a binder resin and magnetic iron oxide containing 0.2 - 4 wt.% of at least one metal selected from manganese, zinc, nickel, copper, cobalt, chromium, cadmium, tin, or magnesium and 0.2 - 0.8 wt.% silicon based on the iron. The ratio (BSi / ASi) x 100=45 - 85 % (BSi=Si present in the iron oxide up to a Fe element solubility of 20 wt.%, ASi=total Si). The ratio (CSi / ASi) x 100=35 - 70 % (CSi=content of Si present in the iron oxide up to a Fe element solubility of 10 wt.%). The toner has a weight average particle diameter 12.7 microns determined by volume distribution.

INDEPENDENT CLAIM - Also included is an image forming method comprising; (a) Charging an electrostatic latent image forming holding member. (b) Forming an electrostatic latent image on the member. (c) Developing the latent image with the claimed toner to form a toner image. Also claimed is a detachably mounted process cartridge on the main assembly of the claimed image forming apparatus comprising an electrostatic image holding member and a means for developing the electrostatic latent image comprising the claimed toner.

USE - Electrophotography, and electrostatic printing.

ADVANTAGE - The toner particles have improved fluidity, long term stability, durability, and dispersibility. Images of high definition and high resolution can be formed with no fading or image blanking.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows an image forming apparatus of the invention including; (1) development unit, (2) toner holder, (3) photosensitive drum electrostatic image holder, (4) transfer member, (5) exposure, (6) development sleeve, (7) cleaning

blade, (8) elastic blade, (9) (10) (11) contact charging member, (12) (13) magnetic toner, (14) (15) magnet, (20) heater, (21) heating roller, (22) pressure roller.

pp; 40 DwgNo 1/4

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred toner: The ratio (BM / AM) x 100=40 - 100 wt.% (BM=content of chosen metal(s) in the iron oxide up to a Fe solubility of 20 wt.%, AM=total metal).

For manganese. the ratio=50 - 90 % for a content of 0.7 - 2.0 wt.%, for zinc at 0.2 - 0.8 wt.% the ratio=40 - 100 %, for copper at 0.01 - 0.8 wt.% the ratio=70 - 100 %, and for nickel at 0.1 - 0.6 wt.% the ratio=40 - 100%.

The iron oxide has a preferred bulk density=0.5 - 0.7 g / cm³, spheroidicity=0.8 - 1.0, number average particle diameter=0.1 - 0.4 microns, volume average particle diameter=2.5 - 6.0 microns. The toner contains 30 - 150 parts by weight of iron oxide to 100 parts of binder resin, and further contains a hydrocarbon wax (preferably polypropylene wax) with acid value=1 - 15 mg KOH / g, an endothermic peak (by differential scanning calorimetry) at approximately 130degreesC, containing 3 - 10 wt.% ethylene component, and modified with at least one acid monomer selected from maleic acid, maleic acid half ester, and maleic anhydride. The toner comprises a mixture of 100 parts by weight of the magnetic toner particles and 0.1 - 5 parts of an inorganic fine powder which has been subjected to hydrophobic treatment, and preferably silica or titanium treated with a silane coupling agent and silicone oil either separately or simultaneously, and resin fine particles.

Preferred method: The electrostatic latent image holder is an electrophotographic photosensitive member. The toner image is transferred to a transfer member and fixed by heating. After image transfer the surface of the latent image holder is cleaned. The magnetic toner is carried on the surface of a toner carrying member provided with a space from the electrostatic latent image holding member to form, on the surface of the toner carrier, a toner layer thinner than the space between the latent image holder and the toner carrier so that the latent image formed is developed by the magnetic toner in a development region where the image holder is opposite to the toner carrier. An AC bias or pulse is applied to the toner carrier during development of the electrostatic latent image.

Preferred cartridge: The cartridge comprises a mixture of magnetic toner, the inorganic fine powder, and resin fine particles. The means of development comprises, at least the magnetic toner, toner container, toner carrier, and conveyor to the development region, and further includes a toner layer thickness control, and further at least one of cleaner for the latent image holder, primary charging means for charging the electrostatic latent image holding member.

Title Terms: MAGNETIC; TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; TONER; JET; METHOD; BOND; RESIN; MAGNETIC; IRON; OXIDE; PARTICLE; CONTAIN; CONTROL; AMOUNT; SPECIFIED; METAL; ELEMENT; SILICON

Derwent Class: A89; E31; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-013/08; G03G-015/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E11-P; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; S06-A07

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A212 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 B114 B701
B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M904 M905
Q333 Q342 Q611 R032 0000-52301-K 0000-52301-U

Polymer Indexing (PS):

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-316474

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁶G 0 3 G 9/083
9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 0 1

1 0 1

3 6 5

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数90 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-271585

(22) 出願日 平成10年(1998) 9 月25日

(31) 優先権主張番号 特願平9-259993

(32) 優先日 平9 (1997) 9 月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-54930

(32) 優先日 平10(1998) 3 月6 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小堀 尚邦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 片田 雅一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

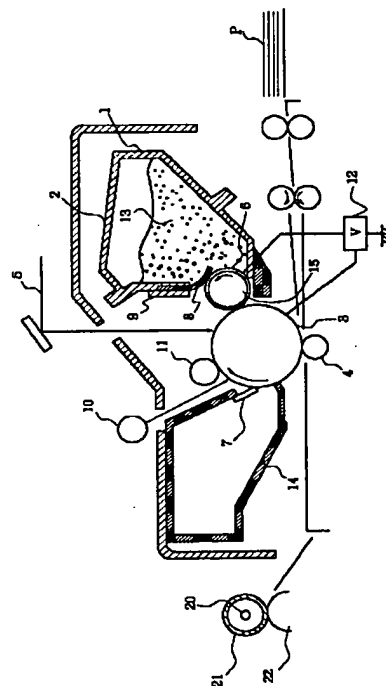
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 トナー大容量現像器に適用した場合にも、鮮鋭な画像が得られ、長期の耐久においてもカブリがなく安定した帯電性能を有し、フェーディング現象の発生しない磁性トナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素とケイ素元素とを特定量含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに及び10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} 及び含有量 C_{Si} と、全ケイ素含有量 A_{Si} との比が特定の範囲であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%である磁性トナー。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至0.4重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であり、

該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal} と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項3】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7~2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 M_{Mn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 A_{Mn} との比 $(M_{Mn}/A_{Mn}) \times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項4】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 B_{Zn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} との比 $(B_{Zn}/A_{Zn}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項5】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 B_{Cu} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{Cu} との比 $(B_{Cu}/A_{Cu}) \times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項6】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてNi元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄

の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 B_{Ni} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{Ni} との比 $(B_{Ni}/A_{Ni}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項7】 該磁性酸化鉄は、嵩密度が0.4乃至0.8g/cm³であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項8】 該磁性酸化鉄は、球形度が0.80以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項9】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.05乃至1.00 μm であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項10】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.10乃至0.40 μm であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項11】 該磁性トナーは、体積平均粒径が2.5乃至6.0 μm であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項12】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を20乃至200重量部含有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項13】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を30乃至150重量部含有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項14】 該磁性トナー粒子は、定着補助剤として、炭化水素系ワックス、エチレン系オレフィン重合体又はエチレン系オレフィン共重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項15】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項16】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項17】 該ワックスは、エチレン成分を3重量%以上含有していることを特徴とする請求項15に記載の磁性トナー。

【請求項18】 該ワックスは、エチレン成分を3~20重量%含有していることを特徴とする請求項15に記載の磁性トナー。

【請求項19】 該ワックスは、エチレン成分を3~10重量%含有していることを特徴とする請求項15に記載の磁性トナー。

【請求項20】 該ワックスは、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項15に記載の磁性トナー。

【請求項21】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子と無機微粉体との混合物を有することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項22】 該無機微粉体は、疎水化処理されていることを特徴とする請求項21に記載の磁性トナー。

【請求項23】 該無機微粉体は、シリカ微粉体又はチタン微粉体を有することを特徴とする請求項21又は22に記載の磁性トナー。

【請求項24】 該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項25】 該シリカ微粉体は、シランカップリング剤で処理された後、シリコンオイルで処理されているか又はシランカップリング剤及びシリコンオイルで同時に処理されていることを特徴とする請求項24に記載の磁性トナー。

【請求項26】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子100重量部に対して、該無機微粉体を0.1乃至5.0重量部有していることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項27】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子及び無機微粉体に加えて、さらに樹脂微粒子を有する混合物を有することを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項28】 静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、及び該静電潜像保持体に保持されている該静電潜像をトナー担持体に担持されている磁性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程、を有する画像形成方法において、

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、

該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以

上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項29】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal} と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項28に記載の画像形成方法。

【請求項30】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7〜2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 B_{Mn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mnの含有量 A_{Mn} との比 $(B_{Mn}/A_{Mn}) \times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項28又は29に記載の画像形成方法。

【請求項31】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 B_{Zn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} との比 $(B_{Zn}/A_{Zn}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項28又は29に記載の画像形成方法。

【請求項32】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 B_{Cu} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{Cu} との比 $(B_{Cu}/A_{Cu}) \times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項28又は29に記載の画像形成方法。

【請求項33】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてNi元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 B_{Ni} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{Ni} との比 $(B_{Ni}/A_{Ni}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項28又は29に記載の画像形成方法。

【請求項34】 該磁性酸化鉄は、嵩密度が0.4乃至0.8 g/cm^3 であることを特徴とする請求項28乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該磁性酸化鉄は、球形度が0.80以上であることを特徴とする請求項28乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.05乃至1.00 μm であることを特徴とする請求項28乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.10乃至0.40 μm であることを特徴とする請求項28乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該磁性トナーは、体積平均粒径が2.5乃至6.0 μm であることを特徴とする請求項28乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を20乃至200重量部含有していることを特徴とする請求項28乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を30乃至150重量部含有していることを特徴とする請求項28乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該磁性トナー粒子は、定着補助剤として、炭化水素系ワックス、エチレン系オレフィン重合体又はエチレン系オレフィン共重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項28乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項28乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項28乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 該ワックスは、エチレン成分を3重量%以上含有していることを特徴とする請求項42に記載の画像形成方法。

【請求項45】 該ワックスは、エチレン成分を3～20重量%含有していることを特徴とする請求項42に記載の画像形成方法。

【請求項46】 該ワックスは、エチレン成分を3～10重量%含有していることを特徴とする請求項42に記載の画像形成方法。

【請求項47】 該ワックスは、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項42に記載の画像形成方法。

【請求項48】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子と無機微粉体との混合物を有することを特徴とする請求項28乃至47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 該無機微粉体は、疎水化処理されていることを特徴とする請求項48に記載の画像形成方法。

【請求項50】 該無機微粉体は、シリカ微粉体又はチタン微粉体を有することを特徴とする請求項48又は49に記載の画像形成方法。

【請求項51】 該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項48乃至50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 該シリカ微粉体は、シランカップリン

グ剤で処理された後、シリコンオイルで処理されているか又はシランカップリング剤及びシリコンオイルで同時に処理されていることを特徴とする請求項51に記載の画像形成方法。

【請求項53】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子100重量部に対して、該無機微粉体を0.1乃至5.0重量部有していることを特徴とする請求項48乃至52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子及び無機微粉体に加えて、さらに樹脂微粒子を有する混合物を有することを特徴とする請求項48乃至53のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項55】 該静電潜像保持体として電子写真用感光体が用いられることを特徴とする請求項28乃至54のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項56】 該静電潜像保持体上に形成されたトナー画像は、転写材に転写されることを特徴とする請求項28乃至55のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項57】 該転写材上に転写されたトナー画像は、加熱定着されることを特徴とする請求項56に記載の画像形成方法。

【請求項58】 転写後の該静電潜像保持体の表面は、クリーニングされることを特徴とする請求項56又は57に記載の画像形成方法。

【請求項59】 該磁性トナーは、該静電潜像保持体と間隔を保って配置されるトナー担持体の表面に担持され、該トナー担持体の表面に該静電潜像保持体と該トナー担持体との間隔よりも薄い層厚のトナー層が形成され、該静電潜像保持体と該トナー担持体との対向領域である現像部で、該トナー担持体の表面に形成されたトナー層の磁性トナーにより該静電潜像保持体の静電潜像が現像されることを特徴とする請求項28乃至58のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項60】 該静電潜像の現像時に交流バイアス又はパルスバイアスが該トナー担持体に印加されることを特徴とする請求項59に記載の画像形成方法。

【請求項61】 画像形成装置本体に着脱可能に装着されるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための静電潜像保持体及び該静電潜像を現像するための磁性トナーを少なくとも有しており、該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸

化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であり、

該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項62】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal} と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} と比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項61に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項63】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7〜2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 B_{Mn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 A_{Mn} との比 $(B_{Mn}/A_{Mn}) \times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項61又は62に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項64】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 B_{Zn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} との比 $(B_{Zn}/A_{Zn}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項61又は62に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項65】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 B_{Cu} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{Cu} との比 $(B_{Cu}/A_{Cu}) \times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項61又は62に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項66】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてNi元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 B_{Ni} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{Ni} との比 $(B_{Ni}/A_{Ni}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項61又は62に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項67】 該磁性酸化鉄は、嵩密度が0.4乃至0.8 g/cm^3 であることを特徴とする請求項61乃至66のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項68】 該磁性酸化鉄は、球形度が0.80以上であることを特徴とする請求項61乃至66のいずれ

かに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項69】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.05乃至1.00 μm であることを特徴とする請求項61乃至68のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項70】 該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が0.10乃至0.40 μm であることを特徴とする請求項61乃至68のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項71】 該磁性トナーは、体積平均粒径が2.5乃至6.0 μm であることを特徴とする請求項61乃至70のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項72】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を20乃至200重量部含有していることを特徴とする請求項61乃至71のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項73】 該磁性トナーは、該結着樹脂100重量部に対して、該磁性酸化鉄を30乃至150重量部含有していることを特徴とする請求項61乃至71のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項74】 該磁性トナー粒子は、定着補助剤として、炭化水素系ワックス、エチレン系オレフィン重合体又はエチレン系オレフィン共重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項61乃至73のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項75】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項61乃至73のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項76】 該磁性トナー粒子は、1乃至30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項61乃至73のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項77】 該ワックスは、エチレン成分を3重量%以上含有していることを特徴とする請求項75に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項78】 該ワックスは、エチレン成分を3〜20重量%含有していることを特徴とする請求項75に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項79】 該ワックスは、エチレン成分を3〜10重量%含有していることを特徴とする請求項75に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項80】 該ワックスは、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸の少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項75に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項81】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子と無機微粉体との混合物を有することを特徴とする請求項61乃至80のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項82】 該無機微粉体は、疎水化処理されてい

ることを特徴とする請求項81に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項83】 該無機微粉体は、シリカ微粉体又はチタン微粉体を有することを特徴とする請求項81又は82に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項84】 該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項81乃至83のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項85】 該シリカ微粉体は、シランカップリング剤で処理された後、シリコンオイルで処理されているか又はシランカップリング剤及びシリコンオイルで同時に処理されていることを特徴とする請求項84に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項86】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子100重量部に対して、該無機微粉体を0.1乃至5.0重量部有していることを特徴とする請求項81乃至85のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項87】 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子及び無機微粉体に加えて さらに樹脂微粒子を有する混合物を有することを特徴とする請求項81乃至86のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項88】 該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項61乃至87のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項89】 該プロセスカートリッジは、該静電潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング手段をさらに有していることを特徴とする請求項61乃至88のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項90】 該プロセスカートリッジは、該磁性トナーを担持し、且つ搬送するためのトナー担持体を有しており、該静電潜像保持性と該トナー担持体とは間隔を有して配置されており、該トナー担持体の表面に担持される磁性トナーによるトナー層の層厚は、該間隔よりも薄いことを特徴とする請求項61乃至89のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法、及びトナージェット法の如き画像形成方法に用いられる磁性トナー及び該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関するものであり、特に、静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナー、該トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（対応米国特許第3,666,363号明細書）及び特公昭43-24748号公報（対応米国特許第

4,071,361号明細書）に記載されている如く、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、トナー画像を形成して可視像とし、必要に応じて、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧及び加熱加圧の如き定着手段により定着し、複写物又はプリントを得るものである。

【0003】静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファーブラシ現像法、液体现像法の如き多数の現像方法が知られている。これらの現像方法において、特にトナー及びキャリアを主体とする二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体现像法が実用化されている。これらの現像方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーのキャリアの混合比の変動という二成分系現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる一成分系現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する現像方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電潜像を有する静電潜像保持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、静電潜像保持体表面とのスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電潜像の画像部と磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電潜像保持体から普通紙の如き最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそく、現像画像の濃度が十分に得られ難いという問題点を有している。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブの如き摩擦部材との摩擦により磁

性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電潜像を現像する現像方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易く、また帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易いという問題点を有している。

【0008】特開昭55-18656号公報（対応米国特許第4,395,476及び第4,473,627号明細書）において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電潜像に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、及び磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを総体的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集を解くと共にスリーブと十分に摩擦せしめていること、によって優れた画像が得られるものである。

【0009】上記の現像方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性の如く磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0010】より詳細に言えば、従来の磁性体を含む磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する一成分系現像剤の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となりやすく、低温低湿環境下において、カブリ現象が発生しやすく、画像上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が脱離し、トナー画像の濃度低下如きの悪影響を与える傾向がある。

【0011】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含む粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、画像濃度低下及びスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生が見られる場合もある。

【0012】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許第4820603号明細書）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許第4975214号明細書）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、積極的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に

存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいては、磁性トナーの流動性について、さらに改良すべき点を有している。

【0013】特公平3-9045号公報（対応欧州特許出願公開公報EP-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性の改良が不十分となりやすい。

【0014】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対して弱いという問題点を有している。

【0015】特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開公報EP-A533069）においては、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を0.4~4重量%含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44~84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーが提案されている。

【0016】しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性や結着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が高くなりやすく、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高温環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性が低下する傾向にあった。

【0017】特開平4-362954号公報（対応欧州特許出願公開公報EP-A468525）には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0018】特開平5-213620号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0019】特開平7-239571号公報には、磁性酸化鉄粒子内にケイ素成分を含有し、さらに最表面でのFe/Si比を調節することが記載されている。これにより高温環境下での摩擦帯電性が改良されているが、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子は、嵩密度が高くなりやすく、トナー化した際も、現像器内で、より締まりやすくなる。

【0020】このような磁性トナーは近年の高速化、長寿命化対応として現像器内へのトナー充填量を増加させ

た大容量系においては、トナーの自重及び攪拌装置により圧迫を受け現像器内でトナーがバックリングを起こし易くなり、それによりスリーブへのトナーの配給不足が発生し、画像が帯状に抜けるフェーディング現象が発生し易くなる。

【0021】さらにこのような磁性トナーは、流動性の改良の点で不十分であり、カートリッジを長時間輸送したりした場合に、カートリッジ内のトナーが片側に片寄ってタッピングされ、その状態のままで画出しを開始した場合に、スリーブ上での磁性トナーの分布が不均一になり易く、画像抜けが生じることがある。

【0022】特開平9-59024号公報及び特開平9-59025号公報は、Si換算でFeに対して1.7～4.5原子%のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0～10原子%含むマグネタイト粒子に関して記載している。

【0023】これにより磁気特性が改善され、帯電性を改良することはできるが、単に上記金属を添加するだけではトナーの流動性能を十分に改善するには至っておらず、さらに改良すべき点を有している。

【0024】更にトナーの流動性を改良するにあたっては、磁性体のみならず、他のトナー用原材料によっても改良されることが望まれる。

【0025】特開昭62-226260号公報、特開昭63-139365号公報、特開平3-50559号公報及び特開平6-208244号公報では、カルボン酸又はマレイン酸で変性されたポリプロピレンを含有したトナーあるいはトナー用樹脂組成物が提案されているが、トナーの流動性能を十分に改善するには至っていない。

【0026】近年、複写機及びレーザービームプリンターのごとき電子写真技術を用いた画像形成装置の高速化・長寿命化が求められており、また、得られたトナー画像の高精細化、高画質化が求められている。トナー及びトナーを充填したプロセスカートリッジの保存環境は様々であり、放置安定性はトナー特性として重要である。

【0027】プリンター装置はLED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来240、300dpiであったものが400、600、1200dpiとなって来ている。従って現像方式もこれにともなって、より高精細が要求されてきている。

【0028】複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきており、特開平1-112253号公報及び特開平2-284158号公報は粒径の小さいトナーを提案して

いる。

【0029】しかしトナーの粒径を小さくすることによって高解像及び高精細画像を形成することが可能になる一方で、磁性トナーの単位重量当りの表面積が増大することにより、磁性トナーのトリボ電荷量が増大することから、磁性トナーの流動性が低下してしまい、よって、前述したフェーディング現象の発生やスリーブ上での磁性トナーの分布の不均一性がより顕著となる。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0031】本発明の目的は、画像濃度が高く、画像再現性に優れた磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0032】本発明の目的は、長時間の使用においてもカブリがなく、安定した帯電性能を有する磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0033】本発明の目的は、高湿度環境下においても、帯電特性に優れ、更に長期放置保存性に優れた磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0034】本発明の目的は、大容量の現像器を持つ画像形成方法に適用した場合にも、フェーディング現象が発生しない磁性トナー、該磁性トナーを有する画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0035】本発明の目的は、高解像及び高精細画像を形成することが可能であり、かつ大容量の現像器を持つ画像形成方法に適用した場合にもフェーディング現象が発生しない磁性トナー、該磁性トナーを有する画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0036】本発明の目的は、カートリッジ内のトナーが片側にタッピングされた場合にも、安定してスリーブ上に供給され、画像抜けを起こさない磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0037】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明の構成により達成される。

【0038】本発明は、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至0.4重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存

在するケイ素元素の含有量 B_{si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{si} との比 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{si} と該含有量 A_{si} との比 $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0039】さらに本発明は、静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、及び該静電潜像保持体に保持されている該静電潜像をトナー担持体に担持されている磁性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程、を有する画像形成方法において、該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至0.4重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{si} との比 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{si} と該含有量 A_{si} との比 $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0040】さらに本発明は、画像形成装置本体に着脱可能に装着されるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための静電潜像保持体及び該静電潜像を現像するための磁性トナーを少なくとも有しており、該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{si} との比 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{si} と該含有量 A_{si} との比 $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該磁性トナーは、重

量平均粒径が3.5乃至10.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径12.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%であることを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明者らは、従来の問題点を解決すべく鋭意研究を行なった結果、磁性トナーが含有する磁性酸化鉄粒子の組成及び構造をコントロールすることにより、小粒径トナーにおける流動性、長期放置安定性、耐久性及びトナー粒子中への磁性体分散性に極めて優れていることを見出した。

【0042】すなわち、本発明においては、磁性トナーに用いる磁性酸化鉄がケイ素元素を鉄元素を基準にして、0.2乃至0.8重量%含有しており、さらに鉄以外の金属元素としてMn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素（他種金属元素）を鉄元素を基準として0.2乃至4.0重量%含有していることを特徴の1つとする。これらの他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属により補うことにより、磁性酸化鉄の流動性改善効果を損なうことなく、吸湿性を抑えることができる。

【0043】本発明において、磁性酸化鉄は、ケイ素元素を鉄元素を基準として、0.2乃至0.8重量%、好ましくは0.3乃至0.7重量%含有していることが良い。

【0044】ケイ素元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。ケイ素元素の含有率が0.8重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化が生じてしまい、さらに磁性トナーの耐久性及びトナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性も低下する。

【0045】他種金属元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、磁性トナーの流動性改良効果が少ない。他種金属元素の含有率が4.0重量%より多い場合には、磁性酸化鉄粒子が磁性トナーの帯電特性に悪影響を与え易い。

【0046】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{si} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{si} との比 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が45乃至85%、好ましくは、50乃至80%であり、鉄元素溶解率が10%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{si} と全ケイ素元素の含有量 A_{si} との比 $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が35乃至70%、好ましくは、40乃至65%であることが良い。

【0047】 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が45%より小さい場合、又は $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が35%より小さい場合には、ケイ素が磁性体内部に多量に存在し、製造

工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $(B_{si}/A_{si}) \times 100$ が85%より大きい場合、又は $(C_{si}/A_{si}) \times 100$ が70%より大きい場合には、磁性酸化鉄の表層部にケイ素元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合弊害が発生し易い。

【0048】本発明において、磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal} と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることが良い。 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40%未満では、他種金属が表面近傍で有効に作用し難く、製造工程においても悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0049】本発明において、磁性酸化鉄が他種金属元素としてMn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のMn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、0.7~2.0重量%、より好ましくは、0.8乃至1.8重量%であることが良い。

【0050】Mn元素の含有量が0.7重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Mn元素の含有量が2.0重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0051】本発明において、磁性酸化鉄中の存在する全Mn元素の含有量 A_{Mn} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20%までに存在するMn元素の含有量 B_{Mn} との比 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が好ましくは50乃至90%、より好ましくは、60乃至85%であることが良い。

【0052】 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が50%より小さく、Mn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁性特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が90%を越える場合には、磁性酸化鉄の表層部にMn元素が多量に存在し機械的衝撃に対してもろくなり、また、帯電特性に悪影響を与え易い。

【0053】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてZn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のZn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、0.2乃至0.8重量%、より好ましくは、0.3乃至0.7重量%であることが良い。

【0054】Zn元素の含有量が0.2重量%より少ない場合には、磁性トナーへの流動性改善効果が弱い。Zn元素の含有量が0.8重量%より多い場合には、環境特性及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じるこ

とがあり、さらに、トナーの耐久性、トナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0055】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} と、該磁性酸化鉄の全元素溶解率が20%までに存在するZn元素の含有量 B_{Zn} との比 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が、好ましくは50乃至90%、より好ましくは、55乃至90%であることが良い。

【0056】 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が50%より小さく、Zn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、同様に製造工程が悪化し易いことに加え、磁性特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が90%を越える場合には、磁性酸化鉄の表層部にZn元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合、弊害が発生し易い。

【0057】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてCu元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のCu元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、0.01乃至0.8重量%、より好ましくは、0.05乃至0.7重量%であることが良い。

【0058】Cu元素の含有量が0.01重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Cu元素の含有量が0.8重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置、長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0059】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{Cu} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10%までに存在するCu元素の含有量 B_{Cu} との比 $B_{Cu}/A_{Cu} \times 100$ が好ましくは、70乃至100%、より好ましくは、80乃至100%であることが良い。

【0060】 $B_{Cu}/A_{Cu} \times 100$ が70%より小さく、Cu元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0061】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてNi元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のNi元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、0.1乃至0.6重量%、より好ましくは、0.2乃至0.6重量%であることが良い。

【0062】Ni元素の含有量が0.1重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ni元素の含有量が0.6重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性にも劣化を生じる。

【0063】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{Ni} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20%までに存在するNi元素の含有量 B_{Ni} との比

$B_{Ni}/A_{Ni} \times 100$ が好ましくは、40乃至100%、より好ましくは50乃至100%であることが良い。

【0064】 $B_{Ni}/A_{Ni} \times 100$ が40%より小さく、Ni元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0065】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく球形度が好ましくは、0.8以上、より好ましくは、0.80乃至1.00、さらに好ましくは、0.82乃至1.00であることが良い。

【0066】球形度が0.80より小さい場合には、磁性酸化鉄粒子が面と面で接触する形となり、粒径0.1乃至1.0 μm 付近の小さな磁性酸化鉄粒子では、機械的せん断力をもってしても容易に粒子同士を引き離すことができず、そのため、磁性トナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えない場合がある。

【0067】本発明において、磁性酸化鉄粒子は、後述する測定方法に基づく嵩密度が好ましくは、0.4乃至0.8 g/m^3 、より好ましくは、0.5乃至0.7 g/m^3 を満足することが良い。

【0068】嵩密度が0.4 g/m^3 未満の場合、トナー製造時におけるトナーの他の構成材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、トナー中の磁性酸化鉄の分散性が劣化する。さらに嵩密度が0.8 g/m^3 を越える場合、磁性トナーとした際に現像器内で締まりやすくなり、トナーの流動性が低下しフェーディングが発生する場合がある。

【0069】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく個数平均粒径が、好ましくは、0.05乃至1.00 μm 、より好ましくは、0.10乃至0.40であることが、磁性トナーの結着樹脂中での分散性及び帯電の均一性の点で良い。

【0070】磁性酸化鉄の個数平均粒径が1.00 μm よりも大きい場合には、トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が減るために、結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散に偏りが生じ易く帯電の均一性が損なわれる。磁性酸化鉄の個数平均粒径が0.05 μm よりも小さい場合には、磁性酸化鉄粒子間の付着力が強まり、結着樹脂中への分散性が悪化する。

【0071】本発明において、磁性トナーは、重量平均粒径が3.5乃至10.0 μm 、好ましくは、4.5乃至9.0 μm であり、且つ体積分布から求めた粒径1.2.7 μm 以上の磁性トナー粒子の含有量が0乃至30体積%、好ましくは、0乃至20体積%であることが画像の高解像度化が、高精細化の点で好ましい。

【0072】磁性トナーの重量平均粒径が10.0 μm より大きい場合には、グラフィック画像の細線再現性や文字輪郭のシャープ性に劣り、磁性トナーの重量平均粒径が3.5 μm より小さい場合には、画像濃度が著しく低下する。

【0073】磁性トナーは、粒径1.2.7 μm のトナー粒子の含有量が30体積%よりも多い場合には、含まれる微粉トナーとの粒径に著しく差が生じるために均一な帯電性が得られず、カブリが生じやすくなる。

【0074】本発明において、磁性トナーは、体積平均粒径が2.5乃至6.0 μm であることが、高解像度化及び高精細化の点で特に好ましい。

【0075】磁性トナーの体積平均粒径が6.0 μm より大きい場合には、グラフィック画像での細線再現性に劣ることがある。磁性トナーの体積平均粒径が2.5 μm よりも小さい場合には、画像濃度が低下し易い。

【0076】本発明において、磁性トナーは、個数分布から求めた粒径4.0 μm 未満（粒径2.0 μm 以上4.0 μm 未満）の磁性トナー粒子の含有量が10乃至40個数%であることが画像均一性の点で好ましい。磁性トナーは、粒径4.0 μm 未満のトナー粒子の含有量が40個数%よりも多い場合には、不均一な帯電によるカブリが生じやすく、又、粒径4.0 μm 未満のトナー粒子の含有量が10個数%未満の場合には、忠実な画像再現性に劣る。

【0077】本発明において、磁性トナーは、磁性酸化鉄粒子を結着樹脂100重量部に対して、好ましくは、20重量部乃至200重量部、より好ましくは30乃至150重量部含有していることが良い。

【0078】磁性酸化鉄の含有量が20重量部よりも少ない場合には、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ、画像むらとなる傾向がある。磁性酸化鉄の含有量が200重量部を越える場合には、画像濃度が低下する。

【0079】本発明において、磁性酸化鉄粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン又は有機ケイ素化合物の如き表面処理剤で処理しても良い。

【0080】本発明において、磁性トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体

の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレート；ポリ酢酸ビニル；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリビニルブチラール；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂；ポリアクリル酸樹脂；ロジン；変性ロジン；テンペル樹脂；フェノール樹脂；脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂；芳香族系石油樹脂；パラフィンワックス；及びカルナバワックスが挙げられる。これらは、単独或いは混合して使用できる。特に、スチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性の点で好ましい。

【0081】本発明において、磁性トナーは、定着補助剤として、炭化水素系ワックス及びエチレン系オレフィン重合体（単独重合体又は共重合体）を結着樹脂と共に含有していることが、磁性トナーの定着時の定着性を耐オフセット性との高度な両立の点で好ましい。

【0082】ここでエチレン系オレフィン単独重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体として適用するものには、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリエチレン骨格を有するアイオノマーなどがあり、上記共重合体においてはオレフィンモノマーを50モル%以上（より好ましくは60モル%以上）を含んでいるものが好ましい。

【0083】本発明においては、特に1～30mg KOH/gの酸価を有するポリプロピレン系ワックスを用いることが好ましい。

【0084】本発明者らが鋭意検討を行なった結果、上述した特定の磁性酸化鉄を含有する磁性トナーにおいて、磁性トナーに含有されるワックスの酸価及び熱特性をコントロールすることにより小粒径トナーにおける現像スリーブコート安定性、現像性、耐久性、トナー中の磁性体分散性、定着性、耐オフセット性に極めて優れていることを見出した。

【0085】すなわち、本発明に用いられる磁性酸化鉄は、上述した通り、他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属により補うことにより、磁性酸化鉄の流動性改善効果を損なうことなく、吸湿性を抑えることができる。更に、特定の酸価を有するポリプロピレン系ワックスを用いることで、結着樹脂中でのワックスの分散性が向上し、結着樹脂に対してワックスが可塑剤として働き、ワックスがトナーの熔融粘度を下げることで磁性酸化鉄のトナー中での分散性をより向上させることができる。その結果、トナーの流動性をより効果的に改良できるため、現像スリーブ全域に渡ってのトナーコートの均一性が向上し、画像端部においても高い画像濃度を維持することができる。特に、トナー容器内で現像スリーブへのトナー送り攪拌が弱い場合においても、トナーの流動性が良好なことにより、十分に現像スリーブにトナーが供給され何ら現像上の問題は

起こらない。

【0086】本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、酸価が、好ましくは、1～30mg KOH/g、より好ましくは1～15mg KOH/g、さらに好ましくは1～10mg KOH/gであることが良い。

【0087】酸価が1mg KOH/g未満だと、トナー中でのワックスの十分な分散性が得られ難くなる。酸価が30mg KOH/gを超えると、ワックス同士の凝集性が強くなり、トナーの流動性や現像性が低下する。

【0088】本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、DSCで測定される吸熱ピークが130℃以下であることが好ましい。吸熱ピークが130℃以下であることでトナーの軟化点が下がり、磁性体の分散性が向上する。

【0089】本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、エチレン成分の含有量が、3重量%以上、好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%であることが好ましい。

【0090】エチレン成分の含有量が、3重量%以上であることでワックスの結晶化度が低下し、トナー中でのワックスの分散性が向上し、結着樹脂に対してワックスが可塑剤として働き、磁性体の分散性がより向上する。

【0091】本発明に用いられるポリプロピレン系ワックスとしては、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他のオレフィン（特にエチレンが好ましい）との共重合体が挙げられる。

【0092】本発明に用いられるポリプロピレン系ワックスの変性に使用する酸モノマーとしては、カルボキシ基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有するものが好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物があり、これらの酸モノマーを単独、或いは混合して用いることができる。

【0093】特に、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸の少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより、変性されたポリプロピレン系ワックスであることが好ましい。

【0094】ポリプロピレン系ワックスは、重量平均分子量が5万以下のものが好ましく、さらに、磁性トナー粒子中に、結着樹脂100重量部に対し、0.5乃至20重量部含有されていることが好ましい。

【0095】ポリプロピレン系ワックスの含有量が20重量部より大きくなると、トナーの帯電性が悪化し、0.5重量部未満だとワックスの効果があらわれない。

【0096】本発明においては、酸価を有するワックスの他に、酸価を持たないワックスを併用することも可能である。酸価を持たないワックス成分は、重量平均分子

量が5万以下のものが好ましく、さらに磁性トナー粒子中に結着樹脂100重量部に対して0.5乃至20重量部含有されているのが好ましい。

【0097】本発明において、磁性トナーは、さらに着色材料として、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニンの如き顔料または染料含有していても良い。

【0098】本発明において、磁性トナーは、必要に応じて荷電制御剤を含有しても良い。負帯電性トナーの場合には、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩の如き負荷電制御剤が用いられる。

【0099】正帯電性トナーの場合には、ニグロシン系化合物、有機四級アンモニウム塩の如き正荷電制御剤が用いられる。

【0100】本発明において、磁性トナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が磁性トナー粒子と混合されることが好ましい。この無機微粉体としては、例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0101】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された所謂乾式法シリカまたはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラスから製造される所謂湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0102】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物の如き処理剤で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後シリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0103】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメチルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが

挙げられる。

【0104】疎水化処理に使用される有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおおよそ30~1,000センチストークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが好ましい。

【0105】シリコンオイル処理の方法は例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法、あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去する方法が用いられる。

【0106】さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい形態は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0107】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0108】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したのも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【0109】磁性トナー粒子と混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー粒子100重量部に対して0.1~5.0重量部（好ましくは、0.1~3.0重量部）使用するのが良い。

【0110】本発明において、磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0111】この外部添加剤としては、例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子が挙げられる。

【0112】樹脂微粒子としては、後述する測定方法に基づく個数平均粒径が0.03乃至1.0 μ mのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン及び*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、

アクリル酸2-クロロエチル及びアクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びメタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル；メタクリロニトリル；及びアクリルアミドの如き単量体が挙げられる。

【0113】上記単量体を用いた樹脂微粒子の重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、リープフリー重合が使用可能であるが、より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0114】特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、感光体ドラムの如き潜像担持体を一次帯電するための帯電部材としてローラ、ブラシ及び、ブレードの如き接触帯電部材を用いる場合に、ドラム融着の抑制に多大な効果をもたらすことができる。

【0115】無機微粒子としては、例えばステアリン酸亜鉛、或いは酸化セリウム、炭化ケイ素及びチタン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）、例えば、酸化チタン及び酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）、及びケーキング防止剤、例えば、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン及び酸化スズの如き導電性付与剤、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0116】上述した通り、磁性トナーは、磁性トナー粒子に外添剤を外添して用いることが有る。しかし、後述する磁性トナーの粒度分布の測定方法から明らかな通り、磁性トナーの粒度分布の測定では、粒径 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子を測定対象にしており、通常の外添剤の粒径はこの測定対象よりも小さく、且つ外添量も少ないことから、磁性トナー粒子に外添剤を外添する前と外添した後の粒度分布は、実質的に変わらない。

【0117】本発明に係る静電荷像を現像するための磁性トナーを作製するには、磁性酸化鉄及びビニル系又は非ビニル系熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶解、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に磁性酸化鉄及び顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るものの磁性トナーを得ることが出来る。

【0118】本発明に係る磁性トナーを得るための他の方法として、重合法によってトナーを製造することが可能である。この重合法トナーは重合性単量体及び磁性酸

化鉄、重合開始剤（更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調製した後、この単量体組成物あるいは、この単量体組成物をあらかじめ重合したものを分散安定剤を含有する連続相（例えば水）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。なお、重合法で本発明に使用される磁性酸化鉄を使用する場合、あらかじめ疎水化処理することが好ましい。

【0119】次に、本発明に使用される磁性酸化鉄の構成及び製造法について説明する。

【0120】本発明に使用される磁性酸化鉄におけるケイ素元素及び他種金属元素は、基本的に該磁性酸化鉄の内部及び表面部の相方に存在するものである。

【0121】本発明の実施例に示す磁性酸化鉄を酸による溶解法により内部金属元素分布を調べたところ、磁性酸化鉄の中心部からケイ素元素及び他種金属元素は存在し、表面部に向かって含有量が傾斜的に増加していることが明らかとなった。

【0122】本発明に係るケイ素元素を有する磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。第一鉄塩水溶液に所定量のMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgから選ばれる1種以上の金属塩及びケイ酸塩を添加した後に、鉄成分に対して当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8乃至10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加熱しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【0123】次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として第1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整することにより、磁性酸化鉄粒子の表層および表面に他の金属化合物を所定量偏在させることが好ましい。

【0124】添加に用いるケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムが例示される。添加に用いる鉄以外の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が使用できる。

【0125】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、銅板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等可能である。

【0126】水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶

解度から鉄濃度0.5乃至2mol/リットルが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0127】上述の製造方法により、透過電顕写真による観察で、ケイ酸元素及び他種の金属元素を有する磁性酸化鉄粒子が、主に板状面を有さない曲面で形成された球形状粒子から構成され、八面体粒子を殆ど含まない磁性酸化鉄を生成し、その磁性酸化鉄を磁性トナーに使用することが好ましい。

【0128】本発明における各種物性データの測定法を以下に詳述する。

【0129】(1) 金属元素量

本発明において、磁性酸化鉄中の鉄以外の金属元素の含有量(鉄元素を基準とする)および鉄元素の溶解率及び鉄元素溶解率に対する鉄以外の金属元素の含有量は、次のような方法によって求めることができる。例えば、5リットルのビーカーに約3リットルの脱イオン水を入れ

$$\text{鉄元素溶解率 (\%)} = \frac{\text{サンプル中の鉄元素濃度 (ml/g)}}{\text{完全に溶解した時の鉄元素濃度 (ml/g)}} \times 100$$

【0133】各サンプルごとの金属元素以外の金属元素の含有量は次式によって計算される。

$$\text{鉄元素以外の金属元素の含有率 (\%)} = \frac{\text{鉄元素以外の金属元素濃度 (ml/g)}}{\text{鉄元素濃度 (ml/g)}} \times 100$$

【0135】磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の全含有量Aは、全て溶解した後の磁性酸化鉄の単位重量当たりの金属元素濃度(mg/l)に相当する。

【0136】磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の含有量B及びCは、磁性酸化鉄の溶解率が20%或いは10%の場合に、検出される磁性酸化鉄の単位重量当たりの鉄元素以外の金属元素濃度(mg/l)に相当する。

【0137】(2) 磁性酸化鉄の嵩密度

本発明における磁性酸化鉄粒子の嵩密度は、JIS-K-5101の顔料試験法に準じて測定した。

【0138】(3) 磁性酸化鉄の球形度

本発明における磁性酸化鉄の球形度の算出は次のように行う。

【0139】

【外3】

$$\text{球形度 } \phi = \frac{\text{磁性酸化鉄粒子の最小長 } (\mu\text{m})}{\text{磁性酸化鉄粒子の最大長 } (\mu\text{m})}$$

【0140】球形度(ϕ)は、電子顕微鏡(日立製作所/H-700H)でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧100kVにて、10000倍で撮影し、焼き付け倍率3倍として、最終倍率30000倍とする。これによって形状の観察を行い、ランダムに100個の磁性酸化鉄粒子検体を選び出

45乃至50℃になるようにウォーターバスで加温する。約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄約25gを約300mlの脱イオン水で水洗いしながら、該脱イオン水とともに5リットルビーカー中に加える。

【0130】次いで、温度を約50℃、攪拌スピードを約200rpmに保ちながら、特級塩酸または塩酸とフッ化水素酸との混酸を加え、溶解を開始する。このとき、塩酸水溶液を約3規定となっている。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約20mlサンプリングし、0.1μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光(ICP)によって、鉄元素及び鉄元素以外の金属元素の定量を行う。

【0131】次式によって、各サンプルごとの鉄元素溶解率が計算される。

【0132】

【外1】

【0134】

【外2】

し、最大長及び最小長を測定し、次いで計算値を平均したものとする。

【0141】(4) 磁性酸化鉄の個数平均粒径
透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)より写真上の粒子を無造作に100個選び、その粒子径を計測し、その平均値をもって、個数平均粒径とした。

【0142】(5) 磁性トナーの粒度分布

本発明のトナー粒度分布の測定はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)を用いる、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記測定装置によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0143】それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均径(D₄)、体積平均粒径(D_v)(それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の

代表値とする) 体積分布から求めた粒径 $12.7\mu\text{m}$ 以上の割合及び個数分布から求めた粒径 $4.0\mu\text{m}$ 未満の磁性トナー粒子の含有量を求めた。

【0144】(6) ワックスの酸価

ワックスの酸価は以下の方法により求める。

【0145】〈ワックス成分の分取〉トナーサンプル $0.5\sim 1.0\text{g}$ を秤量し、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No. 86R)に入れて、溶媒としてトルエン $100\sim 200\text{ml}$ を用いて20時間ソックスレー抽出し、溶媒によって溶出された可溶成分をエバポレートした後、 100°C で数時間真空乾燥する。得られた抽出物にクロロホルム 20ml を加え、1時間静置した後ポアサイズ $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し乾燥させてワックス成分を得る。

【0146】〈酸価の測定〉

・装置及び器具

直示天秤

三角フラスコ(200ml)

メスシリンダー(100ml)

マイクロビュレット(10ml)

電熱器

・試薬

キシレン

ジオキサン

N/10苛性カリ標準メタノール溶液

1%フェノールフタレイン溶液(指示薬)

・測定法

三角フラスコにワックス $1\sim 1.5\text{g}$ を精秤し、これにキシレン 20ml を加えた後、加熱溶解する。溶解後ジオキサン 20ml を加え、液が濁りまたはカスミを生じない間にN/10苛性カリ標準メタノール溶液で1%フェノールフタレインを指示薬としてできるだけ早く滴定する。同時に空試験を行う。

・計算式

【0147】

【外4】

$$\text{酸価} = \frac{5.61 \times (A - B) \times f}{S}$$

ただし、A: 本試験に要したN/10苛性カリ標準メタノール溶液の ml 数

B: 空試験に要したN/10苛性カリ標準メタノール溶液の ml 数

f: N/10苛性カリ標準メタノール溶液のfactor

S: 試料(g)

【0148】(7) ワックスのDSC測定による吸熱ピーク

DSC測定では、熱のやりとりを測定し、その挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型

の示差走査熱量計で測定する必要がある。例えばパーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。

【0149】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴をとった後、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 $0\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で降温、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。吸熱ピーク温度とは、DSC曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ちピーク曲線の微分値が正から負に変わる際の0になる点を言う。

【0150】(8) ワックス中のエチレン成分含有量
ワックス中のエチレン成分含有量は、核磁気共鳴装置(^{13}C -NMR)による組成分析で測定することができる。

【0151】具体的には、例えば 400MHz の日本電子社製のEX400FT-NMR装置を利用し、下記条件にて測定することができる。

測定周波数: $100, 40\text{MHz}$

パルス条件: $5.0\mu\text{s}$ (45°) DEPT法による

データポイント: 32768

遅延時間: 25sec

周波数範囲: 10500Hz

積算回数: 10000 回

測定温度: 110°C

試料: 測定試料 200mg を直径 10mm のサンプルチューブに入れ溶媒としてベンゼン d_6 / ϕ -ジクロロベンゼン d_4 ($1/4$)を添加し、これを 110°C の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0152】測定されるメチン基及び炭素の分子中における結合の違いに伴う化学シフトの違いからピーク値の積分値によって、エチレンユニットの含有量を計算する。

【0153】(9) 樹脂微粒子の個数平均粒径

樹脂微粒子の電子顕微鏡拡大写真($\times 10000$)から、粒径 $0.005\mu\text{m}$ 以上の粒子を無作為に 100 個選び、それらの直径を測定し、平均値を算出した値を樹脂微粒子の個数平均粒径とした。

【0154】本発明の画像傾斜方法の好ましい一具体例を図1を参照しながら説明する。

【0155】一次帯電器としての帯電ローラーからなる接触帯電部材11で静電潜像担持体としてのOPC感光ドラム3表面を負極性に帯電し、レーザ光による露光5によりイメージスキニングによりデジタル潜像を形成し、カウンター方向に設置されたウレタンゴム製の弾性ブレード8および磁石15を内包しているトナー担持体としての現像スリーブ6を具備する現像手段としての現像装置1の負摩擦帯電性磁性トナー13で該潜像を反転現像する。または、静電潜像保持体としてアモルファスシリコン感光体を使用し、感光体を正極性に帯電し、静電潜像を形成し、負摩擦帯電性磁性トナーを用いて正規現像をおこなう。

【0156】現像器内のトナー充填量は、通常は、100乃至900gであるが、本発明においては、通常の現像器のトナー充填量に比較して、大容量の1000乃至4000gの磁性トナーが充填されている場合にも対応することが可能である。

【0157】現像スリーブ6にバイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写手段としての転写ローラーからなる接触転写部材4により転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から帯電をすることにより、感光ドラム表面上のトナー画像が転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム3から分離された転写紙Pは、内部に加熱手段20を有する加熱ローラー21と加圧ローラー22を有する加熱加圧定着器により転写紙P上のトナー画像を定着するための定着処理される。

【0158】転写工程後の感光ドラム3に残留する磁性トナーは、クリーニングブレード7を有するクリーニング器14で除去される。クリーニング後の感光ドラム3は、イレース露光10により除電され、再度、一次帯電器11による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0159】静電潜像保持体（感光ドラム）は感光層及び導電性基体を有し、矢印方向に動く。トナー担持体である非磁性円筒の現像スリーブ6は、現像部において静電潜像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒の現像スリーブ6の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石15（マグネットロール）が回転しないように配されている。現像装置1内の磁性トナー13は現像スリーブ6上に塗布され、かつ現像スリーブ6の表面と磁性トナー粒子との摩擦によって、磁性トナー粒子はマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに弾性ブレード8を配置することにより、トナー層の厚さを薄く（ $30\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ ）且つ均一に規制して、感光ドラム3と現像スリーブ6との対向領域である現像部における感光ドラム3と現像スリーブ6の間隙よりも薄いトナー層を非接触となるように形成する。この現像スリーブ6の回転速度を調整することにより、トナー担持体の表面速度が静電潜像保持体の表面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。

【0160】現像スリーブ6に交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段12により印加しても良い。この交流バイアスはfが200～4,000Hz、 V_p が500～3,000Vであることが好ましい。

【0161】現像部分における磁性トナーのトナー担持体から静電潜像保持体への移転に際し、静電潜像を保持する静電潜像保持体表面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性トナーは静電潜像保持体側に転移する。

【0162】上述の感光ドラムの如き静電潜像保持体や現像装置、一次帯電手段、クリーニング手段などの構成

要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合してプロセスカートリッジを構成し、このプロセスカートリッジを装置本体に対して着脱可能に装着しても良い。例えば、一次帯電手段及び現像装置を感光ドラムとともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着離可能な単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着離可能に装着される構成にしても良い。このとき、上記のプロセスカートリッジのほうにクリーニング手段を伴って構成しても良い。

【0163】図2は本発明のプロセスカートリッジの一実施例を示している。本実施例では、現像装置1、ドラム状の静電潜像保持体（感光体ドラム）3、クリーナ14、一次帯電器11を一体としたプロセスカートリッジ18が例示される。

【0164】プロセスカートリッジにおいては、現像装置1の磁性トナー13がなくなった時に新たなカートリッジと交換される。

【0165】本実施例では、現像装置1は磁性トナー13を保有しており、現像時には、感光体ドラム3と現像スリーブ6との間に所定の電界が形成され、現像工程が好適に実施されるためには、感光ドラム3と現像スリーブ6との間の距離は非常に大切である。本実施例では例えば $300\mu\text{m}$ 中心とし、誤差が $\pm 20\mu\text{m}$ となるように調整される。

【0166】図2に示すプロセスカートリッジにおいて、現像装置1は磁性トナー13を収容するためのトナー容器2と、トナー容器2内の磁性トナー13をトナー容器2から静電潜像保持体3に対面した現像領域（現像部）へと担持し搬送する現像スリーブ6と、現像スリーブ6にて担持され、現像域へと搬送される磁性トナーを所定厚さに規制し該現像スリーブ6上にトナー薄層を形成するためのトナー層厚規制部材としての弾性ブレード8とを有する。

【0167】前記現像スリーブ6は、任意の構造とし得る。通常は、磁石15を内蔵した非磁性の現像スリーブ6から構成される。現像スリーブ6は図示されるように円筒状の回転体とすることもできる。循環移動するベルト状とすることも可能である。その材質としては通常、アルミニウムやSUSが用いられることが好ましい。

【0168】前記弾性ブレード8は、ウレタンゴム、シリコーンゴムNBRの如きゴム弾性体；リン青銅、ステンレス板の如き金属弾性体；ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレンの如き樹脂弾性体で形成された弾性板で構成される。弾性ブレード8は、その部材自体のもつ弾性により現像スリーブ6に当接され、鉄の如き剛体から成るブレード支持部材9にてトナー容器2に固定される。弾性ブレード8は、線圧 $5\sim 80\text{g}/\text{cm}$ で現像スリーブ6の回転方向に対してカウンター方向で、磁性トナーを担持している現像スリーブ6に当接することが好ましい。

【0169】接触帯電部材としては、上述の帯電ローラーに代えてブレード形状の帯電ブレードを適用することも可能である。

【0170】本発明の画像形成方法をファクシミリのプリンターに適用する場合には、光像露光は受信データをプリントするための露光になる。図3はこの場合の1例をブロック図で示したものである。

【0171】コントローラ31は画像読取部30とプリンター39を制御する。コントローラ31の全体はCPU37により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路33を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路32を通してプリンター39に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ38はプリンター39を制御している。34は電話である。

【0172】回線35から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路32で復調された後、CPU37は画像情報の複号処理を行い順次画像メモリ36に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ36に格納されると、そのページの画像記録を行う。CPU37は、メモリ36より1ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラ38に複合化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ38は、CPU37からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンタ39を制御する。

【0173】尚、CPU37は、プリンタ39による記録中に、次のページの受信を行っている。

【0174】以上のように、画像の受信と記録が行われる。

【0175】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例により具体的に説明する。

【0176】尚、実施例において、「部」及び「%」は、特に記載のない場合には、「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0177】磁性酸化鉄の製造1：

（製造例1）硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有量が1.8%となるようにケイ酸ソーダを

添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が0.6%となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0178】水溶液のpHをpH7乃至10（例えばpH9）に維持しながら、空気を吹き込み、80乃至90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスリラー液を調製した。

【0179】次いで、このスリラー液に当初のアルカリ量（ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分）に対し0.9乃至1.2当量となるように硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スリラー液のpH6乃至10（例えばpH8）に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している解砕処理し、磁性酸化鉄Aを得た。

【0180】得られた磁性酸化鉄Aの鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表1に示す。

【0181】（製造例2~7）ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄B~Gを得た。

【0182】（比較製造例1）製造例1でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例1と同様にして表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄aを得た。

【0183】（比較製造例2）比較製造例1により得られた磁性酸化鉄100部に対して、0.7重量部のケイ酸微粉体をヘンシェルミキサーで混合し表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄bを得た。

【0184】（比較製造例3）ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄c~jを得た。

【0185】

【表1】

表1

	磁性酸化鉄	ケイ素元素含有量(%)	(B _n /A _n) ×100 (%)	(C ₁ /A _n) ×100 (%)	マンガン元素含有率(%)	(B _n /A _n) ×100 (%)	亜鉛元素含有率(%)	(B _n /A _n) ×100 (%)	銅元素含有率(%)	(B _n /A _n) ×100 (%)	ニッケル元素含有率(%)	(B _n /A _n) ×100 (%)	高密度 (g/cm ³)	球形度 φ	個数平均粒径 (μm)
製造例1	A	0.6	72	60	—	—	0.6	67	—	—	—	—	0.66	0.90	0.23
製造例2	B	0.5	61	51	1.2	76	0.6	85	0.4	98	—	—	0.57	0.83	0.22
製造例3	C	0.7	69	59	—	—	—	—	0.5	98	—	—	0.56	0.83	0.18
製造例4	D	0.6	56	45	1.2	74	0.6	85	—	—	—	—	0.59	0.83	0.19
製造例5	E	0.7	67	57	—	—	—	—	—	—	0.5	61	0.58	0.91	0.22
製造例6	F	0.5	60	42	1.3	72	0.6	90	—	—	0.6	98	0.57	0.91	0.24
製造例7	G	0.5	77	58	—	—	—	—	—	—	0.6	30	0.66	0.90	0.24
比較製造例1	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.62	0.83	0.23
比較製造例2	b	0.7%ヘンシェル混合	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.65	0.83	0.24
比較製造例3	c	0.8	75	65	—	—	—	—	—	—	—	—	0.48	0.82	0.19
比較製造例4	d	—	—	—	1.8	76	—	—	—	—	—	—	0.66	0.88	0.22
比較製造例5	e	1.1	77	65	—	—	—	—	—	—	0.2	50	0.68	0.90	0.24
比較製造例6	f	0.1	48	36	1.9	81	—	—	—	—	—	—	0.61	0.91	0.22
比較製造例7	g	0.5	70	66	—	—	—	—	1.1	83	—	—	0.66	0.89	0.20
比較製造例8	h	0.6	81	69	0.3	48	—	—	—	—	—	—	0.69	0.88	0.25
比較製造例9	i	0.6	96	88	—	—	—	—	0.08	88	—	—	0.63	0.91	0.17
比較製造例10	j	0.3	23	15	—	—	0.3	51	—	—	—	—	0.67	0.87	0.17

【0186】トナーの製造I:

(実施例1)

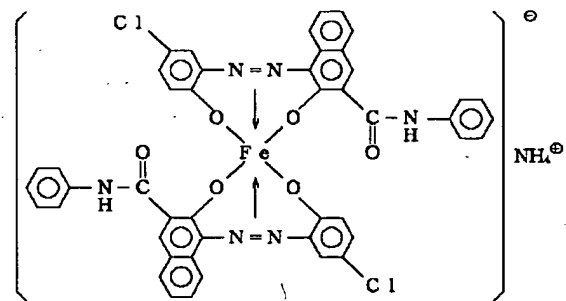
・スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体(共重合比=70:30, Mw=30万, Tg=60℃) 100部

・製造例1の磁性酸化鉄粒子A 100部

・下記式で示される負荷電性制御剤 2部

【0187】

【外5】



・低分子量ポリプロピレン 3部

【0188】上記混合物を、140℃に加熱された2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均粒径(D₄)6.7μm、体積平均粒

径(D₁)5.25μm、粒径12.7μm以上の磁性トナー粒子の含有量0.2%及び粒径4.0μm未満(粒径2.0μm以上4.0μm未満)の磁性トナー粒子の含有量20.5%の負帯電性磁性トナー粒子を得た。

【0189】この磁性トナー粒子100部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET300m²/g)1.2部と、ソープフリー重合により得られたスチレン-アクリル系微粒子(平均粒径0.05μm)0.08部とをヘンシェルミキサーで混合して負帯電性磁性トナー1を調製した。

【0190】(画出し試験)キヤノン製レーザービームプリンターLaser shot 930を24枚/分から32枚/分に改造した図1に示す画像形成装置を用い、さらにカートリッジ中にトナーが1700g充填できるように改造した図2に示すプロセスカートリッジに上記磁性トナー1を1700g充填した。この外添磁性トナーの充填されたプロセスカートリッジを画像形成装置本体に装着した。このときのプロセススピードは、145mm/sec.であった。

【0191】一次帯電が-700Vであり、感光ドラムと現像スリーブ(磁石内包)上の磁性トナー層を非接触に間隙を設定し、交流バイアス(f=2000Hz、V_{pp}=1600V)及び直流バイアス(V_{DC}=-500V)とを現像スリーブに印加しながら、V_Lを-150Vにして、静電潜像を現像して磁性トナー像をOPC感

光体上に形成した。

【0192】OPC感光体上に形成された磁性トナー像を上記プラス転写電位で普通紙へ転写し、磁性トナー像を有する普通紙を加熱加圧ローラー定着器を通して磁性トナー像を定着した。

【0193】このとき、加熱加圧ローラー定着器の加熱ローラーの表面温度を190℃、加熱ローラーと加圧ローラー間の総圧を30kgに設定した。

【0194】以上の設定条件で、高温高湿環境下(32.5℃, 85%RH)及び低温低湿環境下(10℃, 15%RH)環境下で2枚/20sec.のプリント速度で連続30,000枚にわたりプリントアウト試験を行い、得られた画像を下記の項目について評価した。

【0195】高温高湿環境下においては、15,000枚画出し試験を行った後、同一環境下において、2日間放置し、更に15,000枚画出し試験を行った。

【0196】(1)画像濃度
通常の複写機用普通紙(埋量:75g/m²)にプリントアウトした画像の画像濃度により評価した。画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0197】(2)ページ内画像濃度一様性
プリントアウト画像内での、画像濃度の最高値と最低値の差によりページ内一様性を判断した。

【0198】(3)カブリ

リフレクメーター(東京電色(株)製)により測定したプリント前の転写紙の白色度(D_r)と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度(D_s)との差($D_s - D_r$)からカブリを算出した。画像形成を行う環境は、低温低湿下(15℃, 10RH)とし、プリントモードは2枚/20sec.とした。

【0199】(4)画像品質

図4に示すチェッカー模様をプリントアウトし、ドット再現性を以下の評価基準に基づいて評価した。

【0200】(評価基準)

ランク1:非常に良好(欠損2個以下/100個)

ランク2:良好(欠損3~5個/100個)

ランク3:普通(欠損6~10個/100個)

ランク4:悪い(欠損11個以上/100個)

【0201】評価結果を表2に示す。

【0202】(実施例2乃至7)製造例2~7の磁性酸化鉄B乃至Gを使用する以外は、実施例1と同様にし、実施例2~7の磁性トナー2~7を得た。得られた磁性トナー2~7を用いて実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0203】(比較例1乃至10)比較製造例1乃至10の磁性酸化鉄a乃至jを用いる以外は、実施例1と同様にし、磁性トナー8~17を製造、評価した。評価結果を表2に示す。

【0204】

【表2】

表2

	磁性トナー No.	磁性酸化鉄	磁性トナーの重量 平均粒径(μm)	磁性トナー粒子 含有率(体積%)	磁性トナー粒子 含有率(個数%)	画像温度			カブリ(両面)	画像温度一様性 高温高湿後期	ドット再現性 高温高湿後期
						高温高湿放置後期一	高温高湿後期	低温低湿後期			
実施例1	1	A	5.25	0.2	20.5	1.39	1.45	1.45	2.3	0.05	1
実施例2	2	B	5.77	0.3	14.0	1.40	1.46	1.45	1.5	0.02	1
実施例3	3	C	5.88	0.3	13.9	1.35	1.40	1.42	2.2	0.05	2
実施例4	4	D	5.91	0.4	13.8	1.34	1.39	1.41	1.9	0.06	2
実施例5	5	E	6.03	0.1	14.3	1.39	1.43	1.43	1.9	0.03	1
実施例6	6	F	6.00	0.2	16.0	1.40	1.42	1.42	2.1	0.03	1
実施例7	7	G	5.33	0.2	17.9	1.25	1.36	1.44	3.1	0.08	3
比較例1	8	a	5.81	0.3	17.6	0.85	1.02	1.25	5.4	0.25	4
比較例2	9	b	5.30	0.2	16.3	0.72	1.00	1.30	6.2	0.31	4
比較例3	10	c	6.61	0.4	13.1	0.75	1.01	1.33	6.0	0.33	4
比較例4	11	d	5.73	0.1	12.3	1.00	1.03	1.23	6.1	0.28	4
比較例5	12	e	5.86	0.3	17.7	0.71	0.93	1.30	5.1	0.37	4
比較例6	13	f	5.54	0.1	16.0	1.04	1.03	1.22	6.7	0.31	4
比較例7	14	g	5.96	0.1	13.1	0.83	1.00	1.23	5.0	0.29	4
比較例8	15	h	6.66	0.1	12.1	0.88	1.03	1.27	5.3	0.24	4
比較例9	16	i	5.84	0.3	13.4	0.81	0.98	1.31	5.0	0.28	4
比較例10	17	j	6.07	0.1	11.8	0.99	1.04	1.33	6.8	0.36	4

【0205】磁性酸化鉄の製造：

(製造例8) 硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有率が1.5%となるようにケイ酸ソーダを添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が0.5%となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0206】水溶液のpHをpH7乃至10(例えばpH9)に維持しながら、空気を吹き込み、80乃至90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0207】次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分)に対し0.9乃至1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のpH6乃至10(例えばpH8)に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している解砕処理し、磁性酸化

鉄AAを得た。

【0208】得られた磁性酸化鉄AAの鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表3に示す。

【0209】(製造例9~13)ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表3に示す通りになるように変えた以外は、製造例8と同様にして表3に示す特性の磁性酸化鉄BB~FFを得た。

【0210】(比較製造例11)製造例8でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例8と同様にして表3に示すような特性を有する磁性酸化鉄aaを得た。

【0211】(比較製造例12)比較製造例11により得られた磁性酸化鉄100部に対して、0.7部のケイ酸微分体をヘンシェルミキサーで混合し表3に示すような特性を有する磁性酸化鉄bbを得た。

【0212】(比較製造例13)ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表3に示す通りになるように変えた以外は、製造例8と同様にして表3に示す特性の磁性酸化鉄cc~ggを得た。

【0213】

【表3】

表3

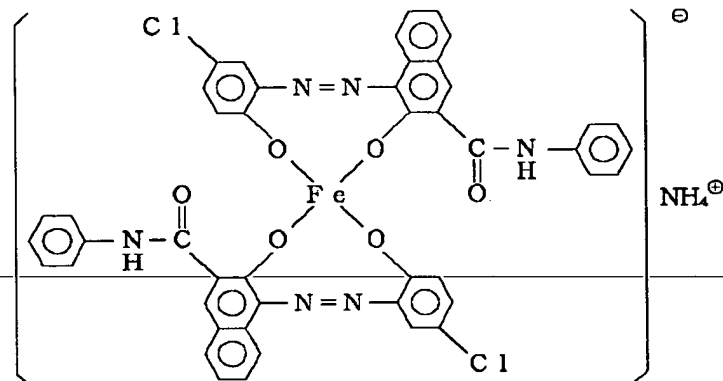
	磁性酸化鉄	ケイ素元素含有率(%)	(B _u /A _u) ×100 (%)	(C _u /A _u) ×100 (%)	マンガン元素含有率(%)	(B _u /A _u) ×100 (%)	亜鉛元素含有率(%)	(B _u /A _u) ×100 (%)	銅元素含有率(%)	(B _u /A _u) ×100 (%)	ニッケル元素含有率(%)	(B _u /A _u) ×100 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	球形度 φ
製造例8	AA	0.5	56	48	—	—	0.5	84	—	—	—	—	0.57	0.91
製造例9	BB	0.6	72	53	1.2	74	0.8	83	—	—	—	—	0.56	0.92
製造例10	CC	0.7	63	51	—	—	0.5	80	0.5	98	—	—	0.56	0.85
製造例11	DD	0.5	70	55	1.1	75	0.6	66	0.5	98	—	—	0.57	0.91
製造例12	EE	0.7	66	56	—	—	—	—	—	—	0.4	65	0.59	0.84
製造例13	FF	0.5	59	43	1.3	70	—	—	—	—	0.4	91	0.58	0.89
比較製造例11	aa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.63	0.82
比較製造例12	bb	0.7%ヘンシェル混合	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.68	0.84
比較製造例13	cc	0.7	77	66	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51	0.90
比較製造例14	dd	—	—	—	1.9	72	—	—	—	—	—	—	0.54	0.87
比較製造例15	ee	1.2	78	66	—	—	—	—	1.2	84	—	—	0.62	0.92
比較製造例16	ff	0.1	47	37	0.4	47	—	—	—	—	—	—	0.60	0.86
比較製造例17	gg	0.4	31	20	—	—	—	—	0.07	92	—	—	0.60	0.92

【0214】トナーの製造II：
(実施例8)

・スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体(共重合比=70:30, Mw=28万, Tg=59℃) 100部

・製造例8の磁性酸化鉄粒子AA 95部
・下記式で示される負荷電性制御剤 2部

【0215】
【外6】



・アクリル酸変性プロピレン-エチレン共重合体ワックス(酸価11.0mg KOH/g, DSCの吸熱ピーク128℃, エチレン含有率6重量%) 3部

【0216】上記混合物を、140℃に加熱された二軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均粒径(D₄)6.8μm、体積平均粒径(D₁)5.37μm、粒径12.7μm以上の磁性トナー粒子の含有量0.1%及び粒径4.0μm未満の

磁性トナー粒子の含有量19.7%の負帯電性磁性トナー粒子を得た。

【0217】この磁性トナー粒子100部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET300m²/g)1.2部と、ソープフリー重合により得られたスチレン-アクリル系微粒子(平均粒径0.05μm)0.08部とをヘンシェルミキサーで混合して負帯電性磁性トナー18を調製した。

【0218】(画出し試験)キャノン製レーザービームプリンターLaser shot 430を(8枚/分)を用、スリーブ上へのトナーの供給状態及び画像の

評価を行った。図1に示す画像形成装置及び図2に示すプロセスカートリッジを用いて以下の方法でプリントアウト試験を行った。尚、このプリントアウト試験では、プロセスカートリッジを長時間輸送した場合にカートリッジ内でトナーが片寄ってタッピングされることの極端なシュミレーションとして行うものである。

- ・プロセスカートリッジにトナーを100g充填する。
- ・カートリッジ内の現像スリーブが地面に対して垂直になるようにプロセスカートリッジを立て、布等の緩衝材を敷いた台の上に10cm程の高さから勢いを付けずにプロセスカートリッジを10回落とす。

- ・10回目にプロセスカートリッジを落とした（プロセスカートリッジを立てた）状態で、プリントアウト試験を行う環境でプロセスカートリッジを2日放置する。

【0219】一次帯電が-650Vであり、感光ドラムと現像スリーブ（磁石内包）上の磁性トナー層を非接触に間隙を設定し、交流バイアス（ $f=1800\text{Hz}$ 、 $V_{pp}=1200\text{V}$ ）及び直流バイアス（ $V_{DC}=-400\text{V}$ ）とを現像スリーブに印加しながら、 V_L を-130Vにして、静電潜像を現像して磁性トナー像をOPC感光体上に形成した。

【0220】OPC感光体上に形成された磁性トナー像を上記プラス転写電位で普通紙へ転写し、磁性トナー像を有する普通紙を加熱加圧ローラー定着器を通して磁性トナー像を定着した。

【0221】このとき、加熱加圧ローラー定着器の加熱ローラーの表面温度を180℃、加熱ローラーと加圧ローラー間の総圧を7.5kgに設定した。

【0222】以上の設定条件で、高温高湿環境下（32.5℃、85%RH）及び低温低湿環境下（15℃、

10%RH）環境下でそれぞれ2日間放置したプロセスカートリッジを用いてプリントアウト試験を行い、得られた画像を実施例1と同様にして、（1）画像濃度、（2）ページ内画像濃度一様性、（3）カブリ及び（4）画像品質の各項目について評価した。

【0223】評価結果を表5に示す。

【0224】（実施例9乃至12）製造例9～12の磁性酸化鉄BB乃至EE及び表4に示すワックスを使用する以外は、実施例8と同様にして、実施例9～12の負帯電性磁性トナー19～22を得た。得られた磁性トナー19～22を実施例8と同様にして評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0225】（実施例13）製造例13の磁性酸化鉄FF及び表4に示すワックスを使用し、さらに無変性のポリプロピレンワックス（プロピレン成分99%以上、DSCの吸熱ピーク137℃）を4部加えた以外は、実施例8と同様にして負帯電性磁性トナー23を得た。得られた磁性トナー23を実施例8と同様にして評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0226】（実施例14）表4に示すワックスを使用する以外は、実施例8と同様にして、実施例14の磁性トナー24を得た。得られた磁性トナー24を実施例8と同様にして評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0227】（比較例11乃至17）比較製造例11乃至17の磁性酸化鉄aa乃至gg及び表4に示すワックスを用いる以外は、実施例8と同様にして、磁性トナー25～31を製造、評価した。評価結果を表5に示す。

【0228】

【表4】

表4

	ワックス	ワックス酸価 (mgKOH/g)	DSCの吸熱ピーク (℃)	エチレン成分含有量 (%)	ワックス使用量 (部)
実施例8	アクリル酸変性PP-PE	11.0	128	6	3
実施例9	無水マレイン酸変性PP-PE	2.1	128	5	3
実施例10	無水マレイン酸変性PP-PE	4.3	125	11	3
実施例11	無水マレイン酸変性PP-PE	3.7	128	6	3
実施例12	無水マレイン酸変性PP-PE	4.3	125	11	3
実施例13	無水マレイン酸変性PP-PE ポリプロピレンワックス	3.7 0	128 137	6 1以下	3 4
実施例14	ポリプロピレンワックス	0	137	1以下	3
比較例11	無水マレイン酸変性PP-PE	0.8	127	6	3
比較例12	アクリル酸変性PP-PE	31.3	128	5	3
比較例13	無水マレイン酸変性PP-PE	0.5	135	2	3
比較例14	アクリル酸変性PP-PE	31.3	128	5	3
比較例15	無水マレイン酸変性PP-PE	1.5	135	2	3
比較例16	アクリル酸変性PP-PE	0.8	127	6	3
比較例17	アクリル酸変性PP-PE	31.3	128	5	3

【0229】

【表5】

表5

実施例及び比較例	磁性トナーNo.	磁性酸化鉄	磁性トナーの重量 平均粒径(μm)	磁性トナー粒子 含有量(体積%)	磁性トナー粒子 含有量(個数%)	画像濃度		カブリ(両面) 低温低湿	画像濃度一様性 高温高湿	ドット再現性 高温高湿
						高温高湿	低温低湿			
実施例8	18	AA	5.37	0.1	19.7	1.35	1.41	2.1	0.04	2
実施例9	19	BB	5.83	0.1	14.3	1.41	1.45	1.6	0.03	1
実施例10	20	CC	5.67	0.2	15.3	1.37	1.44	2.0	0.03	1
実施例11	21	DD	5.51	0.3	18.2	1.42	1.46	1.3	0.01	1
実施例12	22	EE	6.03	0.1	11.1	1.34	1.38	2.1	0.05	1
実施例13	23	FF	6.12	0.1	10.2	1.40	1.46	2.3	0.02	2
実施例14	24	AA	5.93	0.2	13.7	1.41	1.37	2.5	0.03	2
比較例11	25	aa	6.61	0.1	12.0	0.91	1.33	4.8	0.31	3
比較例12	26	bb	5.31	0.3	18.8	0.80	1.29	6.0	0.26	4
比較例13	27	cc	5.29	0.1	19.9	0.78	1.23	5.1	0.38	3
比較例14	28	dd	6.60	0.1	10.3	0.85	1.27	5.5	0.32	3
比較例15	29	ee	6.53	0.1	11.1	0.75	1.21	5.9	0.40	3
比較例16	30	ff	5.29	0.3	18.9	0.92	1.31	6.1	0.30	4
比較例17	31	gg	6.67	0.1	10.0	0.86	1.26	6.4	0.29	4

【0230】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁性トナ

ーは、トナー大容量現像器に用いた場合にも、低温低湿下及び高温高湿下の各環境下において、フェーディング

現像のない均一な画像を実現し、高い現像性を示し、カブリがなく、画像品質に優れ、長期耐久性を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の概略的説明図を示す。

【図2】本発明のプロセカートリッジの概略的説明図を示す。

【図3】本発明の画像形成方法をファクシミリ装置のプリンターに適用する場合のブロック図を示す。

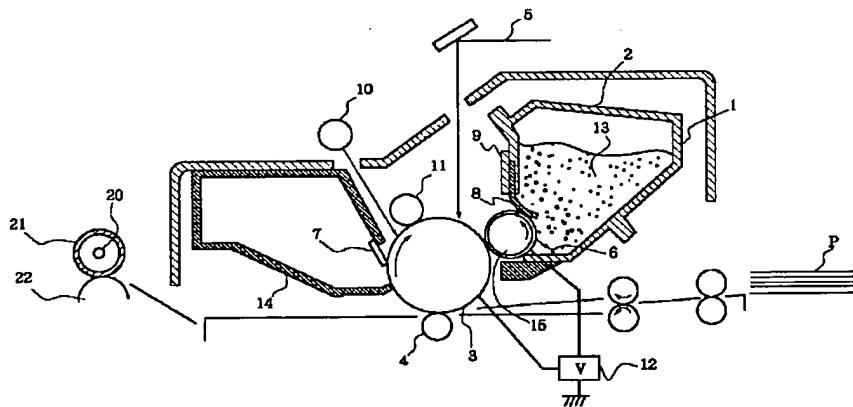
【図4】磁性トナーの現像特性を試験するためのチェッカー模様の説明図を示す。

【符号の説明】

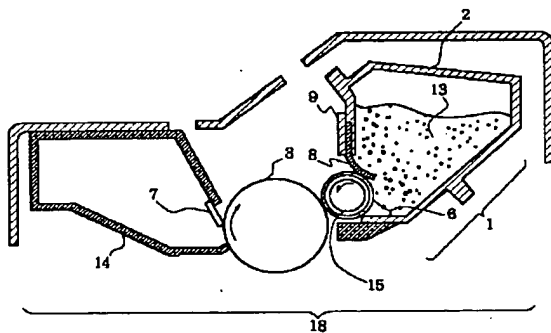
- 1 現像装置
- 2 トナー容器

- 3 静電潜像保持体（感光体ドラム）
- 4 転写手段
- 5 レーザー光又はアナログ光
- 6 トナー担持体（現像スリーブ）
- 7 クリーニングブレード
- 8 規制ブレード
- 11 一次帯電手段
- 12 バイアス印加手段
- 13 磁性トナー
- 14 クリーニング手段
- 15 磁界発生手段
- 18 プロセカートリッジ
- 20 加熱体
- 21 定着ローラー
- 22 加圧ローラー

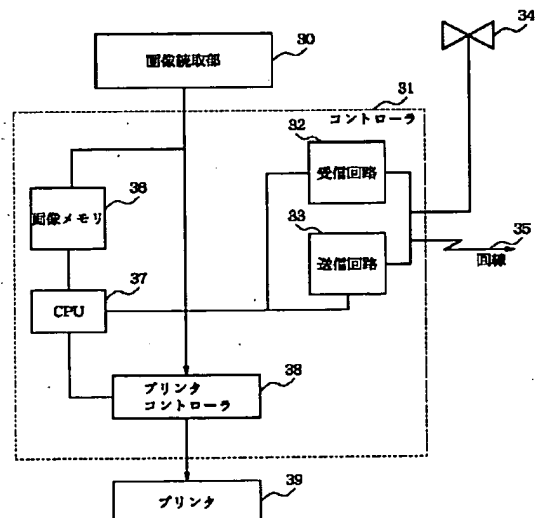
【図1】



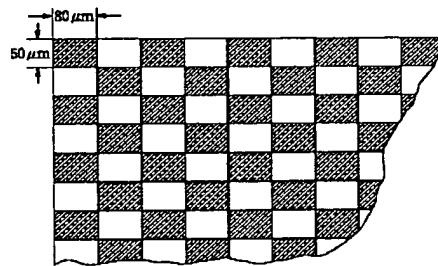
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 5

(72)発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 ▲高▼野 雅雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内